

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A61K 7/00	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/04750 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. Februar 1999 (04.02.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/04482 (22) Internationales Anmeldedatum: 20. Juli 1998 (20.07.98) (30) Prioritätsdaten: 197 31 529.1 23. Juli 1997 (23.07.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLANKENBURG, Rainer [DE/DE]; Sudermannstrasse 6, D-67061 Ludwigshafen (DE). DIEING, Reinhold [DE/DE]; Drosselstrasse 5 A, D-67105 Schifferstadt (DE). MÜLLER, Wolfgang [DE/DE]; Martin-Schongauer-Strasse 4c, D-67227 Frankenthal (DE). SANNER, Axel [DE/DE]; Lorsche Ring 2c, D-67227 Frankenthal (DE). SCHEHLMANN, Volker [DE/DE]; Feuerbachstrasse 8a, D-67354 Römerberg (DE). ZEITZ, Katrin [DE/DE]; Bergstrasse 13d, D-67067 Ludwigshafen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
(54) Title: USE OF POLYMERS CONTAINING POLYSILOXANE FOR COSMETIC FORMULATIONS (54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON POLYSILOXANHALTIGEN POLYMEREN FÜR KOSMETISCHE FORMULIERUNGEN (57) Abstract <p>The invention relates to a method for producing polymers which are water-soluble or water-dispersible or which, if they consist of monomers with neutralizable radicals, are water-soluble or water-dispersible in the neutralized form, by radically polymerizing a) ethylenically unsaturated monomers in the presence of b) silicone derivatives containing polyalkyleneoxide.</p> (57) Zusammenfassung <p>Verfahren zur Herstellung von Polymeren, die wasserlöslich oder wasserdispergierbar sind oder die, für den Fall, daß sie aus Monomeren mit neutralisierbaren Resten bestehen, in neutralisierter Form wasserlöslich oder wasserdispergierbar sind, indem man (a) ethylenisch ungesättigte Monomere in Gegenwart von (b) polyalkylenoxid-haltigen Silikonderivaten radikalisch polymerisiert.</p>		



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verwendung von Polysiloxanhaltigen Polymeren für kosmetische Formulierungen

5 Beschreibung

Für die Festigung von Haarfrisuren werden seit fast 50 Jahren erfolgreich synthetische Polymere eingesetzt. Während in der Anfangszeit bevorzugt Vinylactam-Homo- und Copolymere zum Einsatz gelangten, haben später carboxylatgruppenhaltige Polymere zunehmend an Bedeutung gewonnen. Das gewünschte Eigenschaftsprofil wie starke Festigung bei hoher Luftfeuchtigkeit, Elastizität, Auswaschbarkeit vom Haar und Verträglichkeit mit den übrigen Formulierungskomponenten werden durch Copolymerisation einer Kombination von hydrophoben, elastifizierenden und carboxylgruppen enthaltenden Monomeren erzielt.

Während die obengenannten Anforderungen heute von verschiedenen Polymertypen erreicht werden, wird immer häufiger der Griff der mit diesen Polymeren gefestigten Frisuren als unangenehm stumpf und "unnatürlich" empfunden. Versuche, durch Zusätze zu den Formulierungen zu einer Verbesserung zu gelangen, führten bisher nicht zu voll befriedigenden Ergebnissen: Die Zugabe üblicher Weichmacher verbessert zwar den Griff, reduziert aber gleichzeitig in vielen Fällen die Festigungswirkung. Die häufig eingesetzten Polysiloxane sind mit den polaren Polymeren nicht verträglich und verlangen oft weitere Zusätze, um überhaupt formuliert werden zu können. Entmischungen können sowohl während der Lagerung der Formulierung als auch während des Gebrauchs zu Problemen führen.

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, Polysiloxangruppen kovalent an das Festigerpolymer zu binden, um Entmischungen zu verhindern. Beispielsweise beschreibt die europäische Patentanmeldung EP 0408311 Haarpflege-Polymere aus einem Polysiloxangruppen-enthaltendem Monomer und üblichen hydrophilen und hydrophoben Monomeren. In den europäischen Patentanmeldungen EP 0412704 bis EP 0412707 wird vorgeschlagen, Polysiloxangruppen in Form von Makromonomeren mit Molmassen von 1000 bis 50000 mit üblichen hydrophoben und hydrophilen Monomeren zu polymerisieren. Die Synthese dieser Monomeren ist außerordentlich aufwendig. Aus den Polymeren können nicht umgesetzte Makromonomere und deren unreaktive Verunreinigungen aufgrund ihres hohen Molekulargewichts kaum abgetrennt werden. Sie stellen ein toxikologisches und allergenes Risiko dar. Darüber hinaus sind die erhaltenen Copolymeren, um eine gute Wirkung zu erzielen, oft nur in

Kombination mit weiteren Polymeren, Carriern und weiteren Hilfsmitteln zu formulieren, wie die o.g. Patentschriften lehren.

DE 42 40 108 beschreibt polysiloxanhaltige Bindemittel, die sich als schmutzabweisende Überzüge, insbesondere als anti-Graffiti-Überzüge, eignen. Diese Bindemittel sind jedoch lackartig und eignen sich nicht für kosmetische Zwecke.

DE 16 45 569 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von silicconorganischen Pfropfmischpolymeren und deren Verwendung als Schaummassen.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung von Polymeren für die Haarkosmetik ohne die geschilderten Nachteile.

15

Gefunden wurde die Verwendung von Polymeren, die wasserlöslich oder wasserdispergierbar sind oder die, für den Fall, daß sie aus Monomeren mit neutralisierbaren Resten bestehen, in neutralisierter Form wasserlöslich oder wasserdispergierbar sind, die erhältlich sind indem man

20

- (a) ethylenisch ungesättigte Monomere in Gegenwart von
- (b) polyalkylenoxid-haltigen Silikonderivaten

25 radikalisch polymerisiert, für kosmetische Formulierungen.

Mit "wasserdispergierbar" im Sinne der Erfindung sind Polymere gemeint, die im Kontakt mit Wasser innerhalb von 24 Stunden ein Fluid bilden, das ohne optische Hilfsmittel mit dem Auge keine festen Partikel erkennen läßt. Zur Überprüfung, ob ein Polymer wasserdispergierbar ist, werden 100 mg des Polymers in Form eines 100 µm dicken Films in 100 ml Wasser (20°C) gegeben und auf einem handelsüblichen Schütteltisch für 24 Stunden geschüttelt. Wenn nach dem Schütteln keine festen Partikel mehr erkennbar sind, das Fluid aber eine Trübung besitzt, ist das Polymer wasserdispergierbar; ohne Trübung wird es als wasserlöslich bezeichnet.

Sind die Silikonverbindungen nicht während der Polymerisation zugegen, sondern werden nach der Polymerisation eingemischt, so erhält man in der Regel sehr weiche klebrige Filme, die für die erfindungsgemäßen Anwendungen in der Haarkosmetik ungeeignet sind (siehe Vergleichsbeispiele 8 und 24).

Dies deutet darauf hin, daß es während der Polymerisation eventuell zu einer Pfropfung der Polymerisate auf die Silikonverbindungen kommen kann, und dies zu den guten Filmeigenschaften wie Klebfreiheit, hohe Oberflächenglätte und Härte beiträgt. Es

sind jedoch auch andere Mechanismen als Pfropfung vorstellbar, durch die die erfindungsgemäßen Polymere zu ihren vorteilhaften Eigenschaften kommen.

- 5 Als geeignete polymerisierbare Monomere (a) können bevorzugt ethylenisch ungesättigte Monomere verwendet werden. Dabei kann entweder ein einzelnes Monomer oder Kombinationen von zwei oder mehr Monomeren verwendet werden. Mit polymerisierbar ist gemeint, daß die verwendeten Monomere unter Verwendung irgendeiner konven-
10 tionellen synthetischen Methode polymerisiert werden können.

Beispielsweise können dies Lösungspolymerisation, Emulsionspolymerisation, umgekehrte Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation, umgekehrte Suspensionspolymerisation oder Fällungs-
15 polymerisation sein, ohne daß die verwendbaren Methoden darauf beschränkt sind. Bei der Lösungspolymerisation kann Wasser, übliche organische Lösungsmittel oder die erfindungsgemäßen Silikonderivate selbst als Lösungsmittel verwendet werden.

- 20 Monomere die mit einer durch freie Radikale initiierten Reaktion polymerisiert werden können sind bevorzugt. Der Begriff ethylenisch ungesättigt bedeutet, daß die Monomere zumindest eine polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung besitzen, die mono-, di-, tri-, oder tetrasubstituiert sein kann.

25

Die Monomere (a) der polysiloxanhaltigen Polymere der vorliegenden Erfindung können von 50 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt 85 bis 98 Gew.-% ausmachen.

- 30 Die bevorzugten ethylenisch ungesättigten Monomere (a) können durch die folgende allgemeine Formel beschrieben werden:



35 wobei

X ausgewählt ist aus der Gruppe der Reste -OH, -OM, -OR⁸, NH₂, -NHR⁸, N(R⁸)₂ ;

- 40 M ist ein Kation ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Na⁺, K⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, Zn⁺⁺, NH₄⁺, Alkylammonium, Dialkylammonium, Trialkylammonium und Tetraalkylammonium;

die Reste R⁸ können identisch oder verschieden ausgewählt werden
45 aus der Gruppe bestehend aus -H, C₁-C₄₀ linear- oder verzweigt-kettige Alkylreste, N,N-Dimethylaminoethyl, 2-Hydroxyethyl,

2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxypropyl oder Ethoxypropyl.

R⁷ und R⁶ sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: -H, C₁-C₈ linear- oder verzweigt-kettige Alkylketten, Methoxy, Ethoxy, 2-Hydroxyethoxy, 2-Methoxyethoxy und 2-Ethoxyethyl.

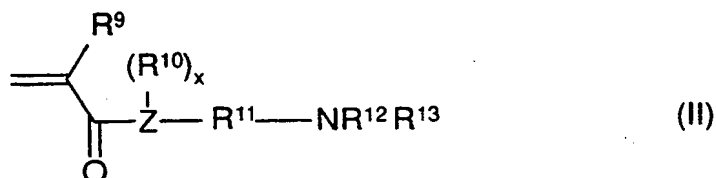
Repräsentative aber nicht limitierende Beispiele von geeigneten Monomeren (a) sind zum Beispiel Acrylsäure und deren Salze, Ester und Amide. Die Salze können von jedem beliebigen nicht toxischen Metall, Ammonium oder substituierten Ammonium-gegenionen abgeleitet sein.

Die Ester können abgeleitet sein von C₁-C₄₀ linearen, C₃-C₄₀ verzweigt-kettigen, oder C₃-C₄₀ carbocyclischen Alkoholen, von mehrfachfunktionellen Alkoholen mit 2 bis etwa 8 Hydroxylgruppen wie Ethylenglycol, Hexylenglycol, Glycerin, and 1,2,6-Hexantriol, von Aminoalkoholen oder von Alkoholethern wie Methoxyethanol und Ethoxyethanol oder Polyethylenglykolen.

Ferner eignen sich N,N-Dialkylaminoalkylacrylate- und methacrylate und N-Dialkylaminoalkylacryl- und -methacrylamide der allgemeinen Formel (II)

25

30



mit R⁹ = H, Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen,

R¹⁰ = H, Methyl,

R¹¹ = Alkylen mit 1 bis 24 C-Atomen, optional substituiert durch Alkyl,

R¹², R¹³ = C₁-C₄₀ Alkylrest,

Z = Stickstoff für x = 1 oder Sauerstoff für x = 0

Die Amide können unsubstituiert, N-Alkyl oder N-alkylamino monosubstituiert, oder N,N-dialkylsubstituiert oder N,N-dialkylamino disubstituiert, worin die Alkyl- oder Alkylaminogruppen von C₁-C₄₀ linearen, C₃-C₄₀ verzweigt-kettigen, oder C₃-C₄₀ carbocyclischen Einheiten abgeleitet sind. Zusätzlich können die Alkylaminogruppen quarternisiert werden.

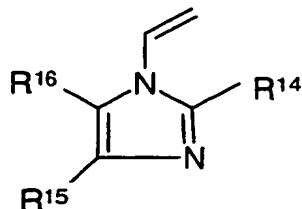
Bevorzugte Monomere der Formel II sind N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat.

- 5 Ebenfalls verwendbare Monomere (a) sind substituierte Acrylsäuren sowie Salze, Ester und Amide davon, wobei die Substituenten an den Kohlenstoffatomen in der zwei oder drei Position der Acrylsäure stehen, und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C1-C4 Alkyl, -CN, COOH besonders bevorzugt
- 10 Methacrylsäure, Ethacrylsäure und 3-Cyanoacrylsäure. Diese Salze, Ester und Amide dieser substituierten Acrylsäuren können wie oben für die Salze, Ester und Amide der Acrylsäure beschrieben ausgewählt werden.
- 15 Andere geeignete Monomere (a) sind Vinyl- und Allylester von C1-C40 linearen, C3-C40 verzweigtkettigen oder C3 - C40 carbocyclische Carbonsäuren (z.B.: Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylneonanoat, Vinylneoundekansäure oder t-Butyl-benzoesäure-vinylester); Vinyl- oder Allylhalogenide, bevorzugt Vinylchlorid und
- 20 Allylchlorid, Vinylether, bevorzugt Methyl-, Ethyl-, Butyl-, oder Dodecylvinylether, Vinylformamid, Vinylmethylacetamid, Vinylamin; Vinyl lactame, bevorzugt Vinylpyrrolidon und Vinylcaprolactam, Vinyl- oder Allyl-substituierte heterocyclische Verbindungen, bevorzugt Vinylpyridin, Vinyloxazolin und Allylpyridin.

25

Weiterhin sind N-Vinylimidazole der allgemeinen Formel III geeignet, worin R¹⁴ bis R¹⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl steht:

30

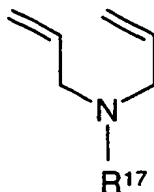


(III)

35

Weitere geeignete Monomere (a) sind Diallylamine der allgemeinen Formel (IV)

40



(IV)

mit R¹⁷ = C1 bis C24 Alkyl

45

Weitere geeignete Monomere (a) sind Vinylidenchlorid; und Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung, bevorzugt Styrol, alpha-Methylstyrol, tert.-Butylstyrol, Butadien, Isopren, Cyclohexadien, Ethylen, Propylen, 1-Buten, 2-Buten, Isobutylen, Vinyltoluol, sowie Mischungen dieser Monomere.

- Besonders geeignete Monomere (a) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethylacrylsäure, Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Decylmethacrylat, Methylethacrylat, Ethylethacrylat, n-Butylethacrylat, iso-Butylethacrylat, t-Butylethacrylat, 2-Ethylhexylethacrylat, Decylethacrylat, 2,3-Dihydroxypropylacrylat, 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylate, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxyethylethacrylat, 2-Methoxyethylacrylat, 2-Methoxyethylmethacrylat, 2-Methoxyethylethacrylat, 2-Ethoxyethylmethacrylat, 2-Ethoxyethylethacrylat, Hydroxypropylmethacrylate, Glycerylmonoacrylat, Glycerylmonomethacrylat, Polyalkylenglykol(meth)acrylate, ungesättigte Sulfonsäuren wie zum Beispiel Acrylamidopropansulfonsäure;
- Acrylamid, Methacrylamid, Ethacrylamid, N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Isopropylacrylamid, N-Butylacrylamid, N-t-Butylacrylamid, N-Octylacrylamid, N-t-Octylacrylamid, N-Octadecylacrylamid, N-Phenylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylmethacrylamid, N-Dodecylmethacrylamid, 1-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol, N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminobutyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminohexyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminooctyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminododecyl(meth)acrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid, N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(dimethylamino)butyl]methacrylamid, N-[8-(dimethylamino)octyl]methacrylamid, N-[12-(dimethylamino)dodecyl]methacrylamid, N-[3-(diethylamino)propyl]methacrylamid, N-[3-(diethylamino)propyl]acrylamid;

Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid und seine Halbesten, Crotonsäure, Itaconsäure, Diallyldimethylammoniumchlorid, Vinyl-ether (zum Beispiel: Methyl-, Ethyl-, Butyl-, oder Dodecylvinyl-ether), Vinylformamid, Vinylmethyaceta-
 mid, Vinylamin; Methyl-

vinylketon, Maleimid, Vinylpyridin, Vinylimidazol, Vinylfuran, Styrol, Styrolsulfonat, Allylalkohol, und Mischungen daraus.

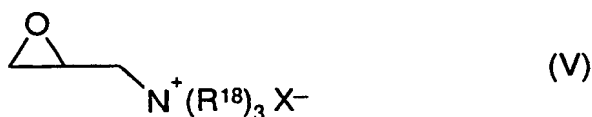
- Von diesen sind besonders bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid sowie dessen Halbester, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylacrylat, t-Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, N-t-Butylacrylamid, N-Octylacrylamid, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Alkylenglykol(meth)acrylate, ungesättigte Sulfonsäuren wie zum Beispiel Acrylamidopropansulfonsäure, Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, Vinylether (z.B.: Methyl-, Ethyl-, Butyl-, oder Dodecylvinylether), Vinylformamid, Vinylmethylacetamid, Vinylamin, 1-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol, N,N-Dimethylaminomethylmethacrylat und N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid; 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid, 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid quaternisiert mit Methylchlorid, Methylsulfat oder Diethylsulfat.

Monomere, mit einem basischen Stickstoffatom, können dabei auf folgende Weise quarternisiert werden:

- Zur Quarternisierung der Amine eignen sich beispielsweise Alkylhalogenide mit 1 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe, z.B. Methylchlorid, Methylbromid, Methyliodid, Ethylchlorid, Ethylbromid, Propylchlorid, Hexylchlorid, Dodecylchlorid, Laurylchlorid und Benzylhalogenide, insbesondere Benzylchlorid und Benzylbromid. Weitere geeignete Quarternierungsmittel sind Dialkylsulfate, insbesondere Dimethylsulfat oder Diethylsulfat. Die Quarternierung der basischen Amine kann auch mit Alkylenoxiden wie Ethylenoxid oder Propylenoxid in Gegenwart von Säuren durchgeführt werden. Bevorzugte Quarternierungsmittel sind: Methylchlorid, Dimethylsulfat oder Diethylsulfat.

Die Quarternisierung kann vor der Polymerisation oder nach der Polymerisation durchgeführt werden.

- Außerdem können die Umsetzungsprodukte von ungesättigten Säuren, wie z.B. Acrylsäure oder Methacrylsäure, mit einem quarternisierten Epichlorhydrin der allgemeinen Formel (V) eingesetzt werden ($R^{18} = C\ 1\ \text{bis}\ C\ 40\ \text{Alkyl}$).



5

Beispiele hierfür sind zum Beispiel: (Meth)acryloyloxyhydroxypropyltrimethylammoniumchlorid und (Meth)acryloyloxyhydroxypropyltriethylammoniumchlorid

10

Die basischen Monomere können auch kationisiert werden, indem sie mit Mineralsäuren, wie z.B. Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Iodwasserstoffsäure, Phosphorsäure oder Salpetersäure, oder mit organischen Säuren, wie z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, oder Citronensäure, neutralisiert werden.

15

Zusätzlich zu den oben genannten Monomeren können als Monomere (a) sogenannte Makromonomere wie zum Beispiel silikonhaltige

20 Makromonomere mit ein oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Gruppen oder Alkyloxazolinmakromonomere eingesetzt werden wie sie zum Beispiel in der EP 408 311 beschrieben sind.

Des weiteren können fluorhaltige Monomere wie sie beispielsweise in der EP 558423 beschrieben sind, vernetzend wirkende oder das Molekulargewicht regelnde Verbindungen in Kombination oder alleine eingesetzt werden.

25

Als Regler können die üblichen dem Fachmann bekannten Verbindungen wie zum Beispiel Schwefelverbindungen (z.B.: Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglykolat, Thioglykolsäure oder Dodecylmercaptan) sowie Tribromchlormethan oder andere Verbindungen die regelnd auf das Molekulargewicht der erhaltenen Polymerisate wirken, verwendet werden.

30

Es können gegebenenfalls auch thiolgruppenhaltige Silikonverbindungen eingesetzt werden.

Bevorzugt werden silikonfreie Regler eingesetzt.

40 Als vernetzende Monomere können Verbindungen mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen eingesetzt werden wie zum Beispiel Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure und mehrwertigen Alkoholen, Ether von mindestens zweiwertigen Alkoholen wie zum Beispiel Vinyl ether oder Allyl ether. Außerdem geeignet sind geradkettige oder verzweigte, lineare oder cyclische aliphatische oder

45 aromatische Kohlenwasserstoffe, die über mindestens zwei Doppel-

bindungen verfügen, welche bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht konjugiert sein dürfen. Ferner geeignet sind Amide der Acryl- und Methacrylsäure und N-Allylamine von mindestens zweiwertigen Aminen wie zum Beispiel (1,2-Diaminoethan, 1,3-Di-aminopropan). Ferner sind Triallylamin oder entsprechende Ammoniumsalze, N-Vinylverbindungen von Harnstoffderivaten, mindestens zweiwertigen Amidn, Cyanuraten oder Urethanen. Weitere geeignete Vernetzer sind Divinyldioxan, Tetraallylsilan oder Tetravinylsilan.

10

Besonders bevorzugte Vernetzer sind beispielsweise Methylenbisacrylamid, Triallylamin und Triallylammoniumsalze, Divinylimidazol, N,N'-Divinylethylenharnstoff, Umsetzungsprodukte mehrwertiger Alkohole mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Polyalkylenoxiden oder mehrwertigen Alkoholen die mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetzt worden sind.

Bei der Polymerisation der Monomeren (a) können gegebenenfalls auch andere Polymere wie zum Beispiel Polyamide, Polyurethane, Polyester, Homo- und Copolymere von ethylenisch ungesättigten Monomeren zugegen sein. Beispiele für solche zum Teil auch in der Kosmetik eingesetzten Polymeren sind die unter den Handelsnamen bekannten Polymere Amerhold™, Ultrahold™, Ultrahold Strong™, Luviflex™ VBM, Luvimer™, Acronal™, Acudyne™, Stepanhold™, Lovocryl™, Versatyl™, Amphomer™ oder Eastma AQ™.

Solche oder andere Polymere können auch nach der Polymerisation den erfindungsgemäßen Polymerzubereitungen beigemischt werden.

30

Die erfindungsgemäßen Monomere A können, sofern sie ionisierbare Gruppen enthalten, vor oder nach der Polymerisation, zum Teil oder vollständig mit Säuren oder Basen neutralisiert werden um so zum Beispiel die Wasserlöslichkeit oder -dispergierbarkeit auf ein gewünschtes Maß einzustellen.

35

Als Neutralisationsmittel für Säuregruppen tragende Monomere können zum Beispiel Mineralbasen wie Natriumcarbonat, Alkalihydroxide sowie Ammoniak, organische Basen wie Aminoalkohole speziell 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Triisopropanolamin, Tri[(2-hydroxy)1-Propyl] amin, 2-Amino-2-Methyl-1,3-Propandiol, 2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-Propandiol sowie Diamine wie zum Beispiel Lysin verwendet werden.

Als Neutralisationsmittel für kationisierbare Gruppen tragende Monomere können zum Beispiel Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure, sowie organische Säuren wie

45

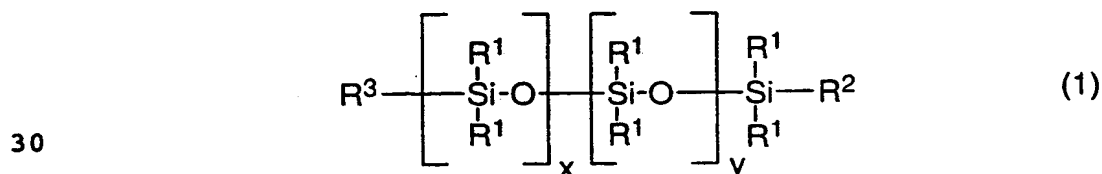
Carbonsäuren, Milchsäure, Zitronensäure oder andere eingesetzt werden.

Es können weiterhin Hilfsstoffe wie Weichmacher, Filmbild-
5 hilfsmittel, Pigmente, Parfums oder andere, alleine oder in
Kombination, bei der Polymerisation anwesend sein und/oder nach
der Polymerisation zugefügt werden.

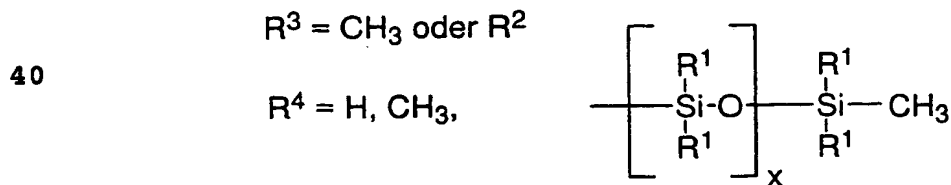
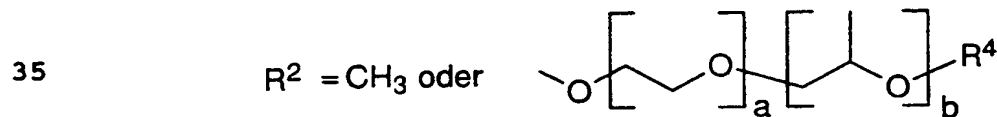
Bei Verwendung der erfindungsgemäßen Polymere in der Haar-
10 kosmetik, speziell bei der Verwendung als Festiger, ist es
vorteilhaft die Glasstemperatur der Polymerisate durch geeignete
Kombination von ethylenisch ungesättigten Monomeren auf Werte
größer 20 °C einzustellen.

15 Geeignete Silikonderivate (b) sind die unter dem INCI Namen
Dimethicone Copolyole oder Silikontenside bekannten Verbindungen
wie zum Beispiel die unter den Markennamen Abil® (der Fa.
T. Goldschmidt), Alkasil® (der Fa. Rhône-Poulenc), Silicone
Polyol Copolymer® (der Fa. Genesee), Belsil® (der Fa. Wacker),
20 Silwet® (der Fa. Witco, Greenwich, CT, USA) oder Dow Corning (der
Fa. Dow Corning) erhältlich. Diese beinhalten Verbindungen mit den
CAS-Nummern 64365-23-7; 68937-54-2; 68938-54-5; 68937-55-3.

Besonders geeignete Monomere (b) sind solche, die die folgenden
25 Strukturelemente enthalten:

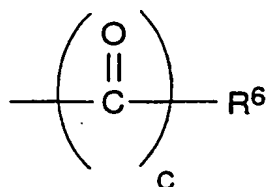


wobei:



45

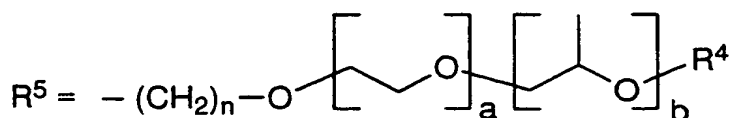
5



- R⁶** ein organischer Rest aus 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, der Amino-, Carbonsäure- oder Sulfonatgruppen enthalten kann oder für den Fall c=O, auch das Anion einer anorganischen Säure bedeutet,

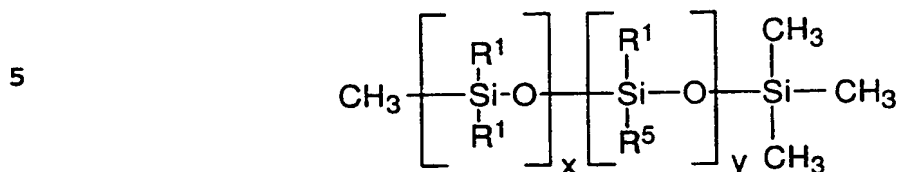
und wobei die Reste R¹ identisch oder unterschiedlich sein können, und entweder aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen stammen, cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 20 C-Atomen sind, aromatischer Natur oder gleich R₅ sind, wobei:

20



- mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R¹, R² oder R³ ein polyalkylenoxidhaltiger Rest nach obengenannter Definition ist, und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist,
- x** und **y** ganze Zahlen derart sind, daß das Molekulargewicht des Polysiloxan-Blocks zwischen 300 und 30000 liegt, a, b ganze Zahlen zwischen 0 und 50 sein können mit der Maßgabe, daß die Summe aus a und b größer als 0 ist, und c 0 oder 1 ist.
- Bevorzugte Reste R² und R⁵ sind solche, bei denen die Summe aus a+b zwischen 5 und 30 beträgt.
- Bevorzugt werden die Gruppen R¹ aus der folgenden Gruppe ausgewählt: Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Isobutyl, Pentyl, Isopentyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl und Octadecyl, cycloaliphatische Reste, speziell Cyclohexyl, aromatische Gruppen, speziell Phenyl oder Naphthyl, gemischt aromatisch-aliphatische Reste wie Benzyl oder Phenylethyl sowie Toly und Xylyl und R⁵.
- Besonders geeignete Reste R⁴ sind solche, bei denen im Falle von R⁴ = $\text{---}(\text{CO})_c\text{---R}^6$ R⁶ ein beliebiger Alkyl-, Cycloalkyl oder Arylrest bedeutet, der zwischen 1 und 40 C-Atomen besitzt und der weitere ionogene Gruppen wie NH₂, COOH, SO₃H tragen kann.
- Bevorzugte anorganische Reste R⁶ sind, für den Fall c=O, Phosphat und Sulfat.

Besonders bevorzugte Silikonderivate (b) sind solche, der allgemeinen Struktur:



- 10 Die Silikonderivate (b) sind in der Regel in Mengen von 0,1-50, bevorzugt von 1-20, besonders bevorzugt von 2-15 Gew.-% in dem erfindungsgemäßen Polymerisat enthalten.

- Besonders geeignete Polymere sind solche, die wasserlöslich sind
 15 oder deren Wasserdispergierbarkeit so groß ist, daß sie in einem Lösungsmittelgemisch Wasser:Ethanol = 50:50 (Vol.-%:Vol.-%) in einer Menge von mehr als 0,1 g/l, bevorzugt mehr als 0,2 g/L, löslich sind.

- 20 Für den Fall, daß die Polymere aus Monomeren bestehen, die neutralisierbare Reste tragen, sind solche Polymere bevorzugt, die in der neutralisierten Form in einem Lösungsmittelgemisch Wasser:Ethanol = 50:50 (Vol.-%:Vol.-%) in einer Menge von mehr als 0,1 g/l, bevorzugt mehr als 0,2 g/L, löslich sind.

25

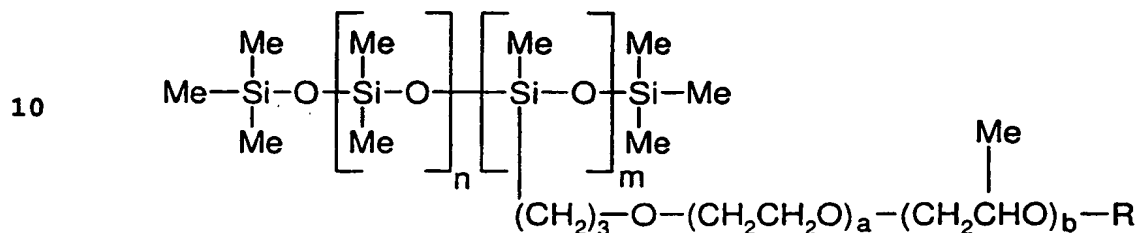
- Die erfindungsgemäßen Polymere eignen sich zur Verwendung als Wirkstoffe in kosmetischen Zubereitungen, seien es hautkosmetische Zubereitungen wie Flüssigseifen, Körperlotionen, Rasierwasser, Gesichtswasser, Deodorantien und andere kosmetische Lotionen
 30 oder, vor allem haarkosmetische Zubereitungen wie Haarkuren, Haarlotionen, Haarspülungen, Haaremulsionen, Spitzenfluids, Egalisierungsmittel für Dauerwellen, Hot-Oil-Treatment-Präparate, Conditioner, Festigerlotionen oder Haarsprays. Je nach Anwendungsgebiet können die haarkosmetischen Zubereitungen als Spray,
 35 Schaum, Gel, Gelspray, Lotion oder Mousse appliziert werden.

- Die erfindungsgemäßen Mischungen können mit den für Kosmetikpräparaten üblichen Hilfsmitteln wie Parfümöle, Emulgatoren, Konservierungsmittel, Pflegestoffe wie Panthenol, Collagen,
 40 Vitamine, Eiweißhydrolysate, Stabilisatoren, pH-Wert Regulatoren, Farbstoffe, Lösemitteln, Treibgasen und weiteren üblichen Additiven zu Gelen, Sprays, Lotionen oder Schäumen verarbeitet werden.

45

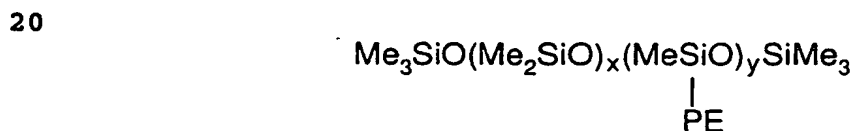
Beispiele

Die in den Beispielen verwendeten Silikontenside Wacker Belsil™ DMC 6031 und 6032 sind erhältlich bei der Fa. Wacker Chemie GmbH, München und haben die folgende allgemeine Struktur:



mit $\text{R} = \text{H}, -\text{CO}-\text{CH}_3$

Die Silikontenside Silwet™ 7600, 7604 und 7605 sind erhältlich von der Firma Witco Corporation, Greenwich, CT, USA und weisen die folgende allgemeine Struktur auf:



$\text{PE} = -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{EO})_m(\text{PO})_n\text{Z}$
 $\text{Z} = \text{Wasserstoff- oder Alkylradikal}$

Die Silikontenside Dow Corning 190 Surfactant™ sind erhältlich von der Firma Dow Corning Corporation, Midland, MI, USA.

Weitere Silikonderivate (b) können nach dem Fachmann geläufigen Verfahren hergestellt werden, wie sie beispielsweise in EP 775 717 beschrieben sind.

Beispiele 1-7

Zu einer gerührten Vorlage werden 50 g Zulauf 1 und 3,75 g Zulauf 2 getropft. Die Mischung wird dann auf 78°C erhitzt. Danach werden innerhalb 1,5 h der Rest von Zulauf 1 und von Zulauf 2 zuge-
 tropft. Die Mischung wird weitere 2 h gerührt. Danach wird Zulauf 3 innerhalb von 15 min. zugetropft und noch 3 h bei 78°C gerührt.

Beispiel 1

Vorlage: 175 g Ethanol, 7,5 g Dow Corning 190™

14

Zulauf 1: 251 g t-Butylacrylat, 86 g Methacrylsäure, 37 g Ethyl-
acrylat, 75 g Ethanol
Zulauf 2: 2 g t-Butyl-perpivalat, 100 g Ethanol
Zulauf 3: 1,5 g t-Butyl-perpivalat, 57 g Ethanol

5

Beispiel 2

Vorlage: 175 g Ethanol, 18,75 g Dow Corning 190™

10 Zulauf 1: 251 g t-Butylacrylat, 86 g Methacrylsäure, 37 g Ethyl-
acrylat, 75 g Ethanol

Zulauf 2: 2 g t-Butyl-perpivalat, 100 g Ethanol

Zulauf 3: 1,5 g t-Butyl-perpivalat, 57 g Ethanol

Beispiel 3

15

Vorlage: 175 g Ethanol, 37,5 g Dow Corning 190™

Zulauf 1: 251 g t-Butylacrylat, 86 g Methacrylsäure, 37 g Ethyl-
acrylat, 75 g Ethanol

Zulauf 2: 2 g t-Butyl-perpivalat, 100 g Ethanol

20 Zulauf 3: 1,5 g t-Butyl-perpivalat, 57 g Ethanol

Beispiel 4

Vorlage: 175 g Ethanol, 18,75 g Belsil DMC 6031™

25 Zulauf 1: 251 g t-Butylacrylat, 86 g Methacrylsäure, 37 g Ethyl-
acrylat, 75 g Ethanol

Zulauf 2: 2 g t-Butyl-perpivalat, 100 g Ethanol

Zulauf 3: 1,5 g t-Butyl-perpivalat, 57 g Ethanol

30 Beispiel 5

Vorlage: 175 g Ethanol, 37,5 g Belsil DMC 6031™

Zulauf 1: 279 g t-Butylacrylat, 96 g Methacrylsäure, 75 g Ethanol

Zulauf 2: 2 g t-Butyl-perpivalat, 100 g Ethanol

Zulauf 3: 1,5 g t-Butyl-perpivalat, 57 g Ethanol

35

Beispiel 6

Vorlage: 175 g Ethanol, 37,5 g Belsil DMC 6032™

Zulauf 1: 300 g t-Butylacrylat, 75 g Methacrylsäure, 75 g Ethanol

40 Zulauf 2: 2 g t-Butyl-perpivalat, 100 g Ethanol

Zulauf 3: 1,5 g t-Butyl-perpivalat, 57 g Ethanol

Beispiel 7

45 Vorlage: 175 g Ethanol

Zulauf 1: 251 g t-Butylacrylat, 86 g Methacrylsäure, 37 g Ethyl-
acrylat, 75 g Ethanol

Zulauf 2: 2 g t-Butyl-perpivalat, 100 g Ethanol
Zulauf 3: 1,5 g t-Butyl-perpivalat, 57 g Ethanol

Beispiel 8

5

Nach der Polymerisation wird die Lösung des Polymeren aus Beispiel 7 mit 10 Gew. % bezogen auf das enthaltene Polymer des Silikonderivates Belsil DMC 6032™ abgemischt.

10 Beispiel 9

In einer Rührapparatur wurden 40 g Silwet™ L 7604 und 180 g Wasser vorgelegt. Unter Rühren im Stickstoffstrom wurde auf 60°C aufgeheizt und Zulauf 1, bestehend aus 240 g N-Vinylpyrrolidon, 15 267 g 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat-Lösung (45 prozentig) und 0,4 g Mercaptoethanol, und Zulauf 2, bestehend aus 6 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid und 70 ml Wasser, innerhalb von 6 Stunden zudosiert. Anschließend wurde noch 2 Stunden bei 60°C gerührt und mit 200 g Wasser verdünnt. Man 20 erhielt eine klare, gelbliche Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 41,7 % und einem K- Wert von 39 (1 %ig in 0,5 m NaCl).

Beispiel 10

25 In einer Rührapparatur wurden 40 g Silwet™ L 7604 und 300 ml Wasser vorgelegt. Unter Rühren im Stickstoffstrom wurde auf 65°C aufgeheizt und Zulauf 1, bestehend aus 220 g N-Vinylpyrrolidon und 333 g 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid-Lösung (60 prozentig) und Zulauf 2, bestehend aus 6 g 2,2'-Azobis(2-amidino- 30 propan)dihydrochlorid und 70 ml Wasser, innerhalb von 6 Stunden zudosiert. Anschließend wurde noch 2 Stunden gerührt und mit 100 g Wasser verdünnt. Man erhielt eine klare, gelbliche Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 43,0 % und einem K-Wert von 44 (1 %ig in 0,5 m NaCl).

35

Beispiel 11

In einer Rührapparatur wurden 24 g Silwet™ L 7604 und 200 ml Wasser vorgelegt. Unter Rühren im Stickstoffstrom wurde auf 65°C 40 aufgeheizt und Zulauf 1, bestehend aus 160 g N-Vinylpyrrolidon, 80 g Methacryloxyethyl-N-dimethyl-N-ethylammonium-ethylsulfat und 300 g Wasser, und Zulauf 2, bestehend aus 1,3 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid und 100 g Wasser, innerhalb von 6 Stunden zudosiert. Anschließend wurde noch 2 Stunden gerührt 45 und mit 300 g Wasser verdünnt. Man erhielt eine klare, gelbliche

Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 22,4 % und einem K-Wert von 85 (1 %ig in 0,5 m NaCl).

Beispiele 12 und 13

5

In einer Mischung aus 1,4 g Mercaptoethanol, 5,8 g einer Polyacrylsäure (erhältlich unter der Bezeichnung Sokalan PA 110 S von der Firma BASF-AG) werden 306 g N-t-Butyl-acrylamid, 234 g Ethylacrylat, 60 g Acrylsäure und 60 g eines Dimethiconcopolyols suspendiert. Zu der so erhaltenen Suspension werden nach Aufheizen auf 75°C 1,2 g t-Butyl-peroctoat gegeben. Nach 30 bzw. 45 min wird jeweils ein weiteres Gramm t-Butyl-peroctoat zugegeben. Nach folgenden Zeiten wird weiterer Initiator zugegeben: 1 h: 1 g bei 80°C; 1,5 h: 1 g; 2 h: 1 g bei 90°C; 3 h: 2,7 g; nach 4,5 und 6 h je 1 g. Dann wird noch 1 h nachpolymerisiert.

Als Dimethiconpolyole wurden verwendet:

Beispiel 12: Wacker Belsil DMC 6031

20 Beispiel 13a: Wacker Belsil DMC 6032

Beispiel 13b: Witco Silwet® L-7500

Beispiel 14 (Vergleichsbeispiel)

25 In einer Mischung aus 1,4 g Mercaptoethanol, 5,8 g einer Polyacrylsäure (erhältlich unter der Bezeichnung Sokalan PA 110 S von der Firma BASF-AG) werden 306 g N-t-Butyl-acrylamid, 234 g Ethylacrylat und 60 g Acrylsäure suspendiert. Zu der so erhaltenen Suspension werden nach Aufheizen auf 75°C 1,2 g t-Butyl-peroctoat gegeben. Nach 30 bzw. 45 min wird jeweils ein weiteres Gramm t-Butyl-peroctoat zugegeben. Nach folgenden Zeiten wird weiterer Initiator zugegeben: 1 h: 1 g bei 80°C; 1,5 h: 1 g; 2 h: 1 g bei 90°C; 3h: 2,7 g; nach 4,5 und 6h je 1 g. Dann wird noch 1 h nachpolymerisiert.

35

Beispiel 15

Ein Gemisch aus 744 g Wasser, 0,25 g Natrium-Laurylsulfat und 70 g Zulauf 1 wird auf 40°C aufgeheizt. Dann werden 16 g einer 7 %igen wäßrigen Natrium-Persulfat Lösung zugegeben. Danach wird die Mischung auf 80°C aufgeheizt und Zulauf 1 während zwei Stunden zudosiert. Dann werden 178 g Wasser zugegeben, und es werden zwei Stunden bei 80°C nachpolymerisiert.

45 Zulauf 1: 300 g Wasser

2 g Natrium-Laurylsulfat

15,7 g Silikoncopolyol (Silwet L7605)

17

470 g tert. Butylacrylat
70 g Ethylacrylat
161 g Methacrylsäure
3 g Ethyl-hexylthioglykolat

5

Beispiel 16

Ein Gemisch aus 744 g Wasser, 0,25 g Natrium-Laurylsulfat und 70 g Zulauf 1 wird auf 40°C aufgeheizt. Dann werden 16 g einer 7 % igen wäßrigen Natrium-Persulfat Lösung zugegeben. Danach wird die Mischung auf 80°C aufgeheizt und Zulauf 1 während zwei Stunden zudosiert. Dann werden 178 g Wasser zugegeben, und es werden zwei Stunden bei 80°C nachpolymerisiert.

15 Zulauf 1: 300 g Wasser
2 g Natrium-Laurylsulfat
15,7 g PEO(20)-Sorbitanmonooleat
422 g tert. Butylacrylat
63 g Ethylacrylat
20 145 g Methacrylsäure
3 g Ethyl-hexylthioglykolat
70 g Silikoncopolyol (Silwet™ L7605)

Beispiel 17

25

Ein Gemisch aus 744 g Wasser, 0,25 g Natrium-Laurylsulfat und 70 g Zulauf 1 wird auf 40°C aufgeheizt. Dann werden 16 g einer 7 % igen wäßrigen Natrium-Persulfat Lösung zugegeben. Danach wird die Mischung auf 80°C aufgeheizt und Zulauf 1 während zwei Stunden zudosiert. Dann werden 178 g Wasser zugegeben, und es werden zwei Stunden bei 80°C nachpolymerisiert.

Zulauf 1: 300 g Wasser
2 g Natrium-Laurylsulfat
35 15,7 g Silikoncopolyol (Silwet™ L7600)
470 g tert. Butylacrylat
70 g Ethylacrylat
161 g Methacrylsäure
3 g Ethyl-hexylthioglykolat

40

Beispiel 18

Ein Gemisch aus 744 g Wasser, 0,25 g Natrium-Laurylsulfat und 70 g Zulauf 1 wird auf 40°C aufgeheizt. Dann werden 16 g einer 7 % igen wäßrigen Natrium-Persulfat Lösung zugegeben. Danach wird die Mischung auf 80°C aufgeheizt und Zulauf 1 während zwei Stunden

18

zudosiert. Dann werden 178 g Wasser zugegeben, und es werden zwei Stunden bei 80°C nachpolymerisiert.

- Zulauf 1: 300 g Wasser
- 5 2 g Natrium-Laurylsulfat
 15,7 g PEO(20)-Sorbitanmonooleat
 422 g tert. Butylacrylat
 63 g Ethylacrylat
 145 g Methacrylsäure
- 10 3 g Ethyl-hexylthioglykolat
 70 g Silikoncopolyol (Silwet™ L7605)

Beispiel 19

- 15 Ein Gemisch aus 744 g Wasser, 0,25 g Natrium-Laurylsulfat und 70 g Zulauf 1 wird auf 40°C aufgeheizt. Dann werden 16 g einer 7 % igen wäßrigen Natrium-Persulfat Lösung zugegeben. Danach wird die Mischung auf 80°C aufgeheizt und Zulauf 1 während zwei Stunden zudosiert. Dann werden 178 g Wasser zugegeben, und es werden zwei
- 20 Stunden bei 80°C nachpolymerisiert.

- Zulauf 1: 300 g Wasser
 2 g Natrium-Laurylsulfat
 15,7 g PEO(20)-Sorbitanmonooleat (Tween 80)
- 25 422 g tert. Butylacrylat
 63 g Ethylacrylat
 145 g Methacrylsäure
 3 g Ethyl-hexylthioglykolat
 70 g Silikoncopolyol (Silwet™ L7600)
- 30

Beispiel 20 (Vergleichsbeispiel)

- Ein Gemisch aus 744 g Wasser, 0,25 g Natrium-Laurylsulfat und 70 g Zulauf 1 wird auf 40°C aufgeheizt. Dann werden 16 g einer 7 %
- 35 igen wäßrigen Natrium-Persulfat Lösung zugegeben. Danach wird die Mischung auf 80°C aufgeheizt und Zulauf 1 während zwei Stunden zudosiert. Dann werden 178 g Wasser zugegeben, und es werden zwei Stunden bei 80°C nachpolymerisiert.

- 40 Zulauf 1: 300 g Wasser
 2 g Natrium-Laurylsulfat
 15,7 g PEO(20)-Sorbitanmonooleat (Tween 80)
 470 g tert. Butylacrylat
 70 g Ethylacrylat
- 45 161 g Methacrylsäure
 3 g Ethyl-hexylthioglykolat

Beispiel 21

Eine Mischung aus 100 g Vinylcaprolactam, 100 g Ethanol, 100 g Dimethiconcopolyol (Wacker Belsil™ DMC 6031) und 0,75 g t-Butylperpivalat werden in einem mit Stickstoff gespülten geschlossenen Kessel auf 70°C aufgeheizt. Dann wird Zulauf 1 innerhalb von 3 h und Zulauf 2 innerhalb 4 h zudosiert. Nach dem Ende von Zulauf 1 wird 1 h nachpolymerisiert. Dann wird Zulauf 3 zugegeben und auf 130°C unter Druck aufgeheizt. Es wird 10 h bei 130°C nachpolymerisiert und abgekühlt.

Zulauf 1: 800 g Vinylcaprolactam

347 g Ethanol

Zulauf 2: 1,5 g t-Butylperpivalat

15 100 g Ethanol

Zulauf 3: 5g Di-t-Butylperoxid

187 g Ethanol

Beispiel 22

20

Eine Mischung aus 100 g Vinylcaprolactam, 100 g Ethanol, 100 g Dimethiconcopolyol (Wacker Belsil™ DMC 6032) und 0,75 g t-Butylperpivalat werden in einem mit Stickstoff gespülten geschlossenen Kessel auf 70°C aufgeheizt. Dann wird Zulauf 1 innerhalb von 3 h und Zulauf 2 innerhalb 4 h zudosiert. Nach dem Ende von Zulauf 1 wird 1 h nachpolymerisiert Dann wird Zulauf 3 zugegeben und auf 130°C unter Druck aufgeheizt. Es wird 10h bei 130°C nachpolymerisiert und abgekühlt.

30 Zulauf 1: 800 g Vinylcaprolactam

347 g Ethanol

Zulauf 2: 1,5 g t-Butylperpivalat

100 g Ethanol

Zulauf 3: 5g Di-t-Butylperoxid

35 187 g Ethanol

Beispiel 23 (Vergleichsbeispiel)

Eine Mischung aus 100 g Vinylcaprolactam, 100 g Ethanol und 0,75 g t-Butylperpivalat werden in einem mit Stickstoff gespülten, geschlossenen Kessel auf 70°C aufgeheizt. Dann wird Zulauf 1 innerhalb von 3 h und Zulauf 2 innerhalb 4 h zudosiert. Nach dem Ende von Zulauf 1 wird 1 h nachpolymerisiert. Dann wird Zulauf 3 zugegeben und auf 130°C unter Druck aufgeheizt. Es wird 10 h bei 130°C nachpolymerisiert und abgekühlt.

20

- Zulauf 1: 800 g Vinylcaprolactam
347 g Ethanol
- Zulauf 2: 1,5 g t-Butylperpivalat
100 g Ethanol
- 5 Zulauf 3: 5g Di-t-Butylperoxid
187 g Ethanol

Beispiel 24

- 10 Die Polymerlösung aus Beispiel 23 wurde nach der Polymerisation mit 10 Gew.-% eines Silikontensids (Wacker Belsil™ DMC 6032) abgemischt.

Filme der Polymere aus den Beispielen wurden durch Aufrakeln
15 der Lösungen oder Dispersionen der Polymere auf Glasplatten hergestellt. An diesen Filmen wurde die Transparenz sowie die Oberflächenrauigkeit und das Reibungsverhalten der Polymerfilme bestimmt (siehe Tabelle 1).

- 20 Dabei zeigt sich, daß alle erfindungsgemäßen Filme transparent sind, und eine besonders glatte Oberfläche mit geringem Reibungswiderstand aufweisen.

Filme aus dem Vergleichsbeispiel 7 sind ebenfalls transparent,
25 zeigen jedoch eine rauhere Oberfläche und vor allem auch einen sehr viel höheren Reibungswiderstand. Das gleiche schlechte Reibungsverhalten wird bei Filmen aus den Beispielen 8, 14, 20, 23 und 24 gefunden. Aus den Abmischungen der Beispiele 8 und 24 in analoger Weise hergestellte Filme zeigen eine extrem hohe Kleb-
30 rigkeit. Die Filme sind sehr weich und zur Verwendung als Filmbildner daher ungeeignet.

Prüfungen der Polymere 1-24 auf Ihre Eignung als Haarbehandlungsmittel zeigen entsprechende Ergebnisse (Tabelle 1). Dazu werden
35 Haartressen mit einer definierten Menge aus einer Standardformulierung (2 Gew.% des Polymeren, 40 % Dimethylether, 58% Ethanol) der Polymere eingesprüht. Nach dem Trocknen der Haartressen wird die Kämmbarkeit und der Griff an diesen Haarsträhnen beurteilt. Die in Gegenwart von Silikontensiden hergestellten erfindungs-
40 gemäßen Polymerisate ergeben einen deutlich besseren Griff der behandelten Haarsträhnen als mit den Vergleichspolymeren 7, 14, 20, 23 behandelte Haarsträhnen.

Tabelle 1

	Bei- spiel	Glätte des Films	Transparenz	Kämmbarkeit	Griff
5	1	o	+	o	o
	2	+	+	+	-
	3	+	+	+	o
	4	+	+	+	o
	5	++	+	++	++
10	6	+	+	++	o
	7	--	+	-	--
	8	--	o	—*	—*
	12	+	+	++	++
	13a	+	+	++	+
15	13b	+	+	++	+
	14	—	+	++	o
	21	+	+	+	+
	22	+	+	++	+
	23	—	+	o	-
20	24	--	—	—*	—*

* aufgrund der viel zu hohen Klebrigkeit wurde auf einen Test an Haartressen verzichtet

25 Die Einträge in der Tabelle haben dabei die folgende Bedeutung:

++ = sehr gute Performance

+ = gute Performance

o = zufriedenstellende Performance

- = nicht zufriedenstellend

30 -- = unzureichend

35

40

45

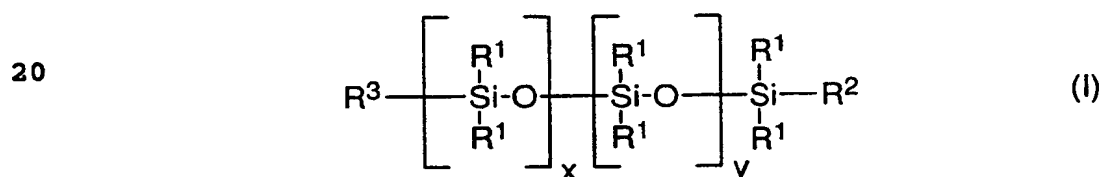
Patentansprüche

1. Verwendung von Polymeren, die wasserlöslich oder wasserdispergierbar sind oder die, für den Fall, daß sie aus Monomeren mit neutralisierbaren Resten bestehen, in neutralisierter Form wasserlöslich oder wasserdispergierbar sind, die erhältlich sind indem man

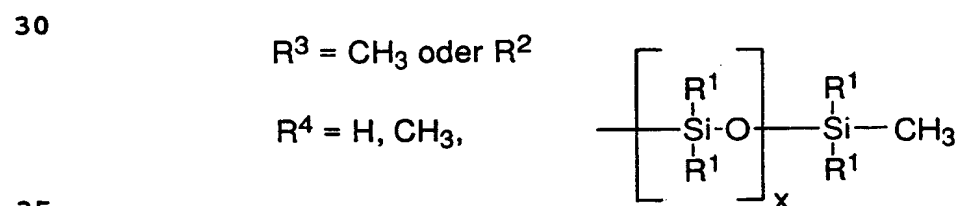
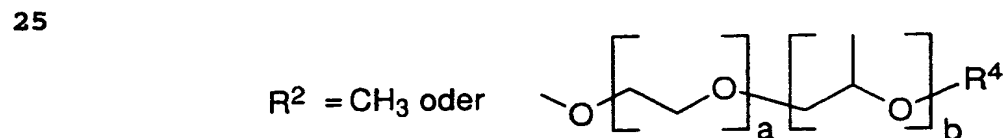
- 10 (a) ethylenisch ungesättigte Monomere in Gegenwart von
(b) polyalkylenoxid-haltigen Silikonderivaten

radikalisch polymerisiert, für kosmetische Formulierungen.

- 15 2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als polyalkylenoxid-haltige Silikonderivate (b) solche der Formel I verwendet werden:



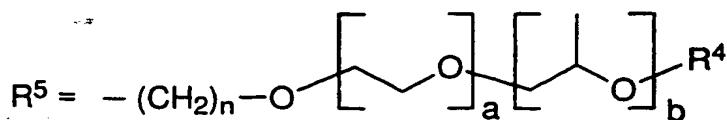
wobei:



- 45 R^6 ein organischer Rest aus 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, der Amino-, Carbonsäure- oder Sulfonatgruppen enthalten kann oder, für den Fall $\text{c}=\text{O}$, auch das Anion einer anorganischen Säure bedeutet,

23

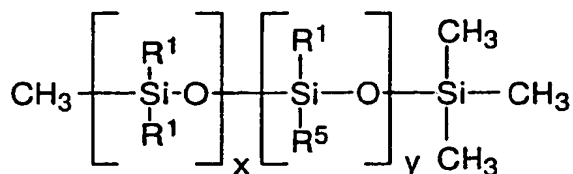
und wobei die Reste R^1 identisch oder unterschiedlich sein können, und entweder aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen stammen, cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 20 C-Atomen sind, aromatischer Natur oder gleich R^5 sind, wobei:



mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R^1 , R^2 oder R^3 ein polyalkylenoxidhaltiger Rest nach obengenannter Definition ist,

und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist,
 x und y ganze Zahlen derart sind, daß das Molekulargewicht des Polysiloxan-Blocks zwischen 300 und 30000 liegt,
 a, b ganze Zahlen zwischen 0 und 50 sein können mit der Maßgabe, daß die Summe aus a und b größer als 0 ist, und c 0 oder 1 ist.

3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Formel I folgende Bedeutung besitzt:



4. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mengenverhältnisse

- (a) 50-99,9 Gew.-% und
 (b) 0,1-50 Gew.-% betragen.

5. Verwendung nach Anspruch 1 - 4 als Haarpflegemittel.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : A61K 7/06, C08F 283/12	A3	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/04750 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. Februar 1999 (04.02.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/04482 (22) Internationales Anmeldedatum: 20. Juli 1998 (20.07.98) (30) Prioritätsdaten: 197 31 529.1 23. Juli 1997 (23.07.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLANKENBURG, Rainer [DE/DE]; Sudermannstrasse 6, D-67061 Ludwigshafen (DE). DIEING, Reinhold [DE/DE]; Drosselstrasse 5 A, D-67105 Schifferstadt (DE). MÜLLER, Wolfgang [DE/DE]; Martin-Schongauer-Strasse 4c, D-67227 Frankenthal (DE). SANNER, Axel [DE/DE]; Lorsche Ring 2c, D-67227 Frankenthal (DE). SCHEHLMANN, Volker [DE/DE]; Feuerbachstrasse 8a, D-67354 Römerberg (DE). ZEITZ, Katrin [DE/DE]; Bergstrasse 13d, D-67067 Ludwigshafen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 8. April 1999 (08.04.99)	
(54) Title: USE OF POLYMERS CONTAINING POLYSILOXANE FOR COSMETIC FORMULATIONS (54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON POLYSILOXANHALTIGEN POLYMEREN FÜR KOSMETISCHE FORMULIERUNGEN (57) Abstract The invention relates to a method for producing polymers which are water-soluble or water-dispersible or which, if they consist of monomers with neutralizable radicals, are water-soluble or water-dispersible in the neutralized form, by radically polymerizing a) ethylenically unsaturated monomers in the presence of b) silicone derivatives containing polyalkyleneoxide. (57) Zusammenfassung Verfahren zur Herstellung von Polymeren, die wasserlöslich oder wasserdispergierbar sind oder die, für den Fall, daß sie aus Monomeren mit neutralisierbaren Resten bestehen, in neutralisierter Form wasserlöslich oder wasserdispergierbar sind, indem man (a) ethylenisch ungesättigte Monomere in Gegenwart von (b) polyalkylenoxid-haltigen Silikonderivaten radikalisch polymerisiert.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/04482

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/06 C08F283/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 A61K C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 740 037 A (RHONE POULENC) 25 April 1997 see claims 1,5,11 ---	1,5
X	EP 0 670 342 A (TH. GOLDSCHMIDT) 6 September 1995 see claims 1,6 ---	1,5
X	EP 0 408 311 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL) 16 January 1991 cited in the application see claims 1,2,15 ---	1,5
A	WO 93 23446 A (PROCTER & GAMBLE) 25 November 1993 see claims 1,11 --- -/--	1,5

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 January 1999

Date of mailing of the international search report

26/01/1999

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Voyiazoglou, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/04482

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 582 152 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL) 9 February 1994 see claims 1,3 ----	1,5
A	DE 16 45 569 A (UNION CARBIDE) 30 July 1970 cited in the application see claims 1,4 ----	1
A	EP 0 412 707 A (PROCTER & GAMBLE) 13 February 1991 cited in the application see claim 1 -----	1,5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/04482

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2740037	A	25-04-1997	NONE	
EP 670342	A	06-09-1995	DE 4407189 A AT 165106 T CA 2142537 A CN 1112945 A DE 59501875 D ES 2115278 T US 5565194 A	07-09-1995 15-05-1998 05-09-1995 06-12-1995 20-05-1998 16-06-1998 15-10-1996
EP 408311	A	16-01-1991	DE 69028742 D JP 2815684 B JP 3128909 A US 5480634 A US 5166276 A	07-11-1996 27-10-1998 31-05-1991 02-01-1996 24-11-1992
WO 9323446	A	25-11-1993	AU 677005 B AU 4243393 A BR 9306363 A CA 2135186 A CN 1081195 A CZ 9402773 A EP 0640105 A FI 945358 A HU 70074 A JP 7508060 T MX 9302865 A NO 944303 A SK 136194 A	10-04-1997 13-12-1993 30-06-1998 25-11-1993 26-01-1994 16-08-1995 01-03-1995 14-11-1994 28-09-1995 07-09-1995 28-02-1994 13-01-1995 09-08-1995
EP 582152	A	09-02-1994	JP 6092825 A KR 9701208 B US 5362485 A	05-04-1994 04-02-1997 08-11-1994
DE 1645569	A	30-07-1970	BE 674322 A FR 1464991 A GB 1132719 A JP 49036960 B NL 6517080 A,B US 3471588 A	15-04-1966 20-03-1967 04-10-1974 30-06-1966 07-10-1969
EP 412707	A	13-02-1991	AU 646397 B AU 6015690 A CA 2022466 A,C CN 1049786 A DE 69006556 D DE 69006556 T DK 412707 T ES 2062384 T FI 98195 B IE 64193 B JP 3128312 A MX 173187 B NZ 234793 A	24-02-1994 07-02-1991 08-02-1991 13-03-1991 24-03-1994 09-06-1994 13-06-1994 16-12-1994 31-01-1997 12-07-1995 31-05-1991 07-02-1994 26-01-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04482

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 A61K7/06 C08F283/12

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 A61K C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR 2 740 037 A (RHONE POULENC) 25. April 1997 siehe Ansprüche 1,5,11 ---	1,5
X	EP 0 670 342 A (TH. GOLDSCHMIDT) 6. September 1995 siehe Ansprüche 1,6 ---	1,5
X	EP 0 408 311 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL) 16. Januar 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,2,15 ---	1,5
A	WO 93 23446 A (PROCTER & GAMBLE) 25. November 1993 siehe Ansprüche 1,11 ---	1,5
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Januar 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/01/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Voyiazoglou, D

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 582 152 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL) 9. Februar 1994 siehe Ansprüche 1,3 -----	1,5
A	DE 16 45 569 A (UNION CARBIDE) 30. Juli 1970 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,4 -----	1
A	EP 0 412 707 A (PROCTER & GAMBLE) 13. Februar 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1 -----	1,5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04482

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2740037 A	25-04-1997	KEINE	
EP 670342 A	06-09-1995	DE 4407189 A	07-09-1995
		AT 165106 T	15-05-1998
		CA 2142537 A	05-09-1995
		CN 1112945 A	06-12-1995
		DE 59501875 D	20-05-1998
		ES 2115278 T	16-06-1998
		US 5565194 A	15-10-1996
EP 408311 A	16-01-1991	DE 69028742 D	07-11-1996
		JP 2815684 B	27-10-1998
		JP 3128909 A	31-05-1991
		US 5480634 A	02-01-1996
		US 5166276 A	24-11-1992
WO 9323446 A	25-11-1993	AU 677005 B	10-04-1997
		AU 4243393 A	13-12-1993
		BR 9306363 A	30-06-1998
		CA 2135186 A	25-11-1993
		CN 1081195 A	26-01-1994
		CZ 9402773 A	16-08-1995
		EP 0640105 A	01-03-1995
		FI 945358 A	14-11-1994
		HU 70074 A	28-09-1995
		JP 7508060 T	07-09-1995
		MX 9302865 A	28-02-1994
		NO 944303 A	13-01-1995
		SK 136194 A	09-08-1995
EP 582152 A	09-02-1994	JP 6092825 A	05-04-1994
		KR 9701208 B	04-02-1997
		US 5362485 A	08-11-1994
DE 1645569 A	30-07-1970	BE 674322 A	15-04-1966
		FR 1464991 A	20-03-1967
		GB 1132719 A	
		JP 49036960 B	04-10-1974
		NL 6517080 A,B	30-06-1966
		US 3471588 A	07-10-1969
EP 412707 A	13-02-1991	AU 646397 B	24-02-1994
		AU 6015690 A	07-02-1991
		CA 2022466 A,C	08-02-1991
		CN 1049786 A	13-03-1991
		DE 69006556 D	24-03-1994
		DE 69006556 T	09-06-1994
		DK 412707 T	13-06-1994
		ES 2062384 T	16-12-1994
		FI 98195 B	31-01-1997
		IE 64193 B	12-07-1995
		JP 3128312 A	31-05-1991
		MX 173187 B	07-02-1994
		NZ 234793 A	26-01-1994